



⑯ ⑫ **Offenlegungsschrift**
⑯ ⑯ **DE 198 15 205 A 1**

⑯ Int. Cl.⁶:
C 04 B 7/24
C 04 B 7/38
A 62 D 3/00

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 198 15 205.1
⑯ ⑯ Anmeldetag: 4. 4. 98
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 15. 10. 98

⑯ ⑯ Innere Priorität: 197 14 145. 5 05. 04. 97	⑯ ⑯ Erfinder: Lodwig, Claudia, 44799 Bochum, DE; Feller, Gisbert, 45663 Recklinghausen, DE; Hoffmann, Ulrich, 40885 Ratingen, DE
⑯ ⑯ Anmelder: RGG Rohstoff-Gewinnungs-Gesellschaft mbH, 45663 Recklinghausen, DE	
⑯ ⑯ Vertreter: Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln	

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ ⑯ Verfahren zur stofflichen Verwertung von mineralischen Abfällen verschiedener Zusammensetzung

⑯ ⑯ Das Verfahren zur stofflichen Verwertung von mineralischen Abfällen verschiedener Zusammensetzung, welche bezogen auf den Materialbedarf von Zementwerken nur in relativ geringen Mengen anfallen, zur Herstellung von Zementklinkern erfolgt dadurch, daß die verschiedenen Abfälle aufgrund der vom Lieferanten angegebenen analytischen Zusammensetzung sowie einer zusätzlichen Eingangsanalyse bezüglich der Komponenten CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Spurenelementgehalten, organischer Bestandteile, Wassergehalt sowie Korngröße so miteinander vermischt werden, daß das fertige Gemisch zu einem für Zementwerke geeigneten, leicht dosierbaren und riefähigen Sekundärrohstoff verarbeitet werden kann, der nach einer Zerkleinerung auf eine Korngröße von < 3 mm als Schüttgut an Zementwerke geliefert und dort dem Rohmehl als Ersatz- oder Korrekturkomponente zudosiert wird, wobei die maximale Wassermenge 15% beträgt.

DE 198 15 205 A 1

DE 198 15 205 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur stofflichen Verwertung von mineralischen Abfällen verschiedener Zusammensetzung, welche bezogen auf den Materialbedarf von Zementwerken nur in relativ geringen Mengen anfallen, zur Herstellung von Zementklinkern.

Es ist prinzipiell bekannt, verschiedene mineralische Abfälle unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung zur Herstellung von Zementklinker zu verwerten. Diese stoffliche Verwertung hat bisher nur eine relativ geringe Bedeutung erlangt, da es bisher nicht gelungen ist, mineralische Abfälle verschiedener Herkunft und verschiedener Zusammensetzung dem Ausgangsmaterial zur Herstellung von Zementklinker in Drehrohren so zuzugeben, daß es zu keinen Störungen und Qualitätsschwankungen im Endprodukt kommt.

Ein derartiges Verfahren ist beschrieben in der DE-A-38 08 186, bei welchem den Ausgangskomponenten der Klinkerherstellung ein Produkt zugesetzt wird, welches durch Granulation einer homogenen, pulverförmigen Mischung entsteht, die einen größeren Anteil an zermahlenden, praktisch von Metallteilen freien Abfällen und einen kleineren Anteil an wenigstens einem mineralischen Stoff umfaßt, wobei dieser Calciumoxid im freien oder gebundenen Zustand enthält, unter Druck und anschließende Wärmebehandlung. Diese Granulate werden auf einen Wassergehalt von 0,1 bis 1 Gew.-% eingestellt. Diese Granulate werden in wenigstens einem Hilfsbrenner der Heizung des Zementbrennofens eingeblasen. Wesentlicher Bestandteil der Granulate sind kohlenstoffhaltige Abfälle, welche bei diesem Verfahren mit verbrannt werden und somit energetisch verwendet werden sollen. Die schwankende Zusammensetzung dieser kohlenstoffhaltigen Verunreinigungen und die schwankende Zusammensetzung der mineralischen Verunreinigungen hat bei allen Versuchen der Durchführung solcher Verfahren zu derartigen Störungen der Herstellung und Schwankungen der Qualität des Zementklinkers geführt, daß man sehr rasch wieder zu den herkömmlichen Verfahren der Zementherstellung einerseits und der Müllverbrennung andererseits zurückgekehrt ist.

Die Temperaturen und die Verweildauer in Zementdrehrohren sind jedoch prinzipiell geeignet, die verschiedensten mineralischen Abfälle mit zu verarbeiten, auch wenn diese in, bezogen auf die Mengen an Ausgangsmaterial für die Herstellung von Zementklinkern, nur relativ geringen Mengen anfallen. So wären für eine derartige Mitverarbeitung in Zementdrehrohren beispielsweise geeignet Filterstäube, Gießereialsand, ölverunreinigte Böden, sonstige Böden mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Ölbinder, Mineralfaserabfälle mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen wie Kieselgur und Aktiverden, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen mit schädlichen Verunreinigungen auf Basis von Kieselgur und Aktiverden, Strahlmittelrückstände mit schädlichen Verunreinigungen, Bauschutt und Erdaushub mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige feste Abfälle mineralischen Ursprungs mit schädlichen Verunreinigungen, Sandfangrückstände, Öl- und Benzinabscheiderinhalte, Schlamm aus Öltrennanlagen, Schlamm aus Tankreinigung und Faßwäsche, ölhaltigen Schleifschlamm, mineralölhaltige Bleicherde, Schlamm aus Schmierölraffination und aus der Wasserenthärtung, Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung, Schleifschlamm für Bleicherdeherstellung, Kalkschlamm, Kalkschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, Calciumphosphatschlamm, Eisenoxidschlamm aus Reduktionen, Glasschleifschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige Schlämme aus Fäll- und Löseprozessen mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige feste Abfälle mineralischen Ursprungs mit schädlichen Verunreinigungen, Sandfangrückstände, Öl- und Benzinabscheiderinhalte, Schlamm aus Öltrennanlagen, Schlamm aus Tankreinigung und Faßwäsche, ölhaltigen Schleifschlamm, mineralölhaltige Bleicherde, Schlamm aus Schmierölraffination und aus der Wasserenthärtung, Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung, wobei die verschiedenen Abfälle aufgrund der vom Lieferanten angegebenen analytischen Zusammensetzung sowie einer zusätzlichen Eingangsanalyse bezüglich der Komponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Spurelementgehalten, organischer Bestandteile, Wassergehalt sowie Korngröße so miteinander vermischt werden, daß das fertige Gemisch zu einem für Zementwerke geeigneten, leicht dosierbaren und rüselfähigem Sekundärrohstoff verarbeitet werden kann, der nach einer Zerkleinerung auf eine Korngröße von $< 3 \text{ mm}$ als Schüttgut an Zementwerke geliefert und dort dem Rohmehl als Ersatz- oder Korrekturkomponente zudosiert wird, wobei die maximale Wassermenge 15% beträgt. Im Rahmen der Eingangsanalyse werden die Abfälle gegebenenfalls vor der Analyse geäugt, um die Bestimmung des CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 vornehmen zu können. "Relativ geringe Mengen" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Mengen an Abfall, die sich wirtschaftlich vertretbar zur Aufbereitungsanlage und von dort zum Zementwerk transportieren lassen, begrenzt sind und daher gegebenenfalls Abfälle aus unterschiedlichen Quellen

ölhaltiger Schleifschlamm, mineralölhaltige Bleicherde, Schlamm aus Schmierölraffination und aus der Wasserenthärtung, Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, all diese Reststoffe so aufzubereiten, daß sie problemlos der Herstellung von Zementklinker zugeführt werden können, ohne dabei zu Störungen im Prozeßablauf oder in der Qualität des Zementklinkers zu führen, wobei gleichzeitig darauf zu achten ist, daß es durch den Einsatz des Sekundärrohstoffes nicht zu einer Verschlechterung der Emissionen des Zementwerks kommt.

Gleichzeitig können auf diese Weise Abfälle einer wirtschaftlich sinnvollen und umweltverträglichen Verwertung zugeführt werden. Mineralische Abfälle, die aufgrund ihrer organischen Verunreinigungen bisher durch Deponierung oder gar Sonderabfallverbrennungsanlagen beseitigt werden mußten, können so dem Stoffkreislauf wieder zugeführt werden. Gleichzeitig werden mineralische Rohstoffe ersetzt und natürliche Ressourcen gespart.

20 Dabei ist zu beachten, daß jedes Zementwerk individuelle Anforderungen an derartige Sekundärrohstoffe stellt und daß diese unbedingt einzuhalten sind.

Diese Aufgabe wird jetzt erstmals praxisgerecht dadurch gelöst, daß Abfälle, die, bezogen auf den Materialbedarf von 25 Zementwerken, nur in relativ geringen Mengen anfallen, nämlich Filterstäube, Gießereialsand, ölverunreinigte Böden, sonstige Böden mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Ölbinder, Mineralfaserabfälle mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen aus 30 Kieselgur und Aktiverden, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen mit schädlichen Verunreinigungen auf Basis von Kieselgur und Aktiverden, Strahlmittelrückstände mit schädlichen Verunreinigungen, Bauschutt und Erdaushub mit schädlichen Verunreinigungen, Kieselsäure und Quarzabfälle 35 mit schädlichen organischen Verunreinigungen, Steinschleifschlamm, Filterschlamm für Bleicherdeherstellung, Kalkschlamm, Kalkschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, Calciumphosphatschlamm, Eisenoxidschlamm aus Reduktionen, 40 Glasschleifschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige Schlämme aus Fäll- und Löseprozessen mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige feste Abfälle mineralischen Ursprungs mit schädlichen Verunreinigungen, Sandfangrückstände, Öl- und Benzinabscheiderinhalte, 45 Schlamm aus Öltrennanlagen, Schlamm aus Tankreinigung und Faßwäsche, ölhaltigen Schleifschlamm, mineralölhaltige Bleicherde, Schlamm aus Schmierölraffination und aus der Wasserenthärtung, Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung, wobei die verschiedenen Abfälle aufgrund der 50 vom Lieferanten angegebenen analytischen Zusammensetzung sowie einer zusätzlichen Eingangsanalyse bezüglich der Komponenten CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Spurelementgehalten, organischer Bestandteile, Wassergehalt sowie Korngröße so miteinander vermischt werden, daß das fertige 55 Gemisch zu einem für Zementwerke geeigneten, leicht dosierbaren und rüselfähigem Sekundärrohstoff verarbeitet werden kann, der nach einer Zerkleinerung auf eine Korngröße von $< 3 \text{ mm}$ als Schüttgut an Zementwerke geliefert und dort dem Rohmehl als Ersatz- oder Korrekturkomponente 60 zudosiert wird, wobei die maximale Wassermenge 15% beträgt. Im Rahmen der Eingangsanalyse werden die Abfälle gegebenenfalls vor der Analyse geäugt, um die Bestimmung des CaO , SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 vornehmen zu können. "Relativ geringe Mengen" bedeutet in diesem 65 Zusammenhang, daß die Mengen an Abfall, die sich wirtschaftlich vertretbar zur Aufbereitungsanlage und von dort zum Zementwerk transportieren lassen, begrenzt sind und daher gegebenenfalls Abfälle aus unterschiedlichen Quellen

gemischt werden müssen.

Vorzugsweise werden dabei schlammförmige Abfälle mit Hilfe von trocknen und/oder staubförmigen Abfällen zu rieselfähigen Partikeln mit einer Teilchengröße von maximal 3 mm verarbeitet.

Vorzugsweise wird darauf geachtet, daß der erhaltene Sekundärrohstoff vom Zementwerk vorgegebene Grenzwerte an organische Substanzen und Spurenelementen nicht überschreitet. Dies erfolgt vorzugsweise dadurch, daß die Zufuhr der Abfälle zu den Mischern durch Rezepturen gesteuert wird, die abhängig von den Analysewerten und dem jeweils herzustellenden Sekundärrohstoff entwickelt werden. Die rieselfähigen Partikel der Sekundärrohstoffe werden entweder als Rohmehlersatz oder als Korrekturkomponente verwendet.

Die Anforderungen der Zementwerke an derartige Sekundärrohstoffe beinhalten zunächst die mineralische Zusammensetzung. Beim Einsatz der Sekundärrohstoffe als Rohmehlersatz muß die Zusammensetzung im Glührückstand das Verhältnis der mineralischen Komponenten CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 in vorgegebenen Grenzen aufweisen.

Sofern der Sekundärrohstoff als Korrekturkomponente eingesetzt wird, sind wieder die Komponenten CaO , Al_2O_3 , SiO_2 und Fe_2O_3 zum Zweck der Korrektur des vorhandenen Rohmehls einzustellen.

Weiterhin fordern die Zementwerke, daß die maximal zugelassenen Konzentrationen von Spurenelementen und bestimmten organischen Inhaltsstoffen im Sekundärrohstoff eingehalten werden zwecks Einhaltung von Emissionsgrenzwerten. Weitere Begrenzungen der Konzentration derartiger Inhaltsstoffe ergeben sich aus den geltenden Arbeitsschutzrichtlinien sowohl im Bereich der Aufbereitung als auch im Bereich des Zementwerkes.

Wichtigste Anforderung der Zementwerke ist die Homogenität, welche durch das Qualitätsmanagement des Zementwerkes und durch den Gesichtspunkt der gleichbleibenden Qualität des Zementes vorgegeben wird.

Schließlich sind Konsistenz und Korngröße des Sekundärrohstoffes einzuhalten, wobei diese von der Anlagen-technik des Zementwerkes, insbesondere der Dosier- und Fördertechnik abhängig sind und unter dem Gesichtspunkt des störungsfreien Betriebes eingehalten werden müssen.

Um somit Abfälle in einem Zementwerk erfindungsgemäß verwerten zu können, ist der Abfall hinsichtlich des Anspruches des jeweiligen Zementwerkes zu bewerten. Im Rahmen dieser Bewertung findet eine Eignungsprüfung des Abfalls statt. Die Eignungsprüfung umfaßt insbesondere die oben genannten Kriterien, nämlich mineralischer Zusammensetzung, Gehalt an Spurenelementen und organischen Bestandteilen, Konsistenz und Korngröße des mineralischen Abfalls.

Sofern der Abfall gemäß Eignungsprüfung verwertet werden kann, wird eine Aufbereitungs- und Mischungsrezeptur erstellt. Im Rahmen des Qualitätssicherungssystems wird dabei der gelieferte Abfall zusätzlich einer Eingangskontrolle/-analyse unterzogen.

Der Sekundärrohstoff wird dazu in einer Aufbereitungsanlage hergestellt, die die folgenden Leistungsanforderungen erfüllt:

- Lagermöglichkeiten für nicht aufbereitete Abfälle mit den erforderlichen Sicherungsmaßnahmen.
- Lagermöglichkeiten für Rohstoffe (z. B. Silos).
- Dosiermöglichkeiten für Materialien unterschiedlicher Konsistenz (z. B. schlammig, fest, staubförmig).
- Förderaggregate.
- Zerkleinerungsaggregate (z. B. Hammermühle, Brecher)

- Mischaggregate.
- Anlagensteuerung.

Vorzugsweise werden mineralische Rohstoffe zur Herstellung des Sekundärrohstoffs eingesetzt, die überwiegend aus Kalk, Ton, Sand oder Eisen bestehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

Herstellung eines Sekundärrohstoffs und Einsatz als Rohmehlsubstitut im Zementwerk mit den folgenden Anforderungen:

- ca. 2% des vorcalcinierten Rohmehls sollen durch den Sekundärrohstoff ersetzt werden;
- eine Körnung von < 2 mm ist einzuhalten, das Material darf keine Agglomerate aufweisen und darf nicht stauben;
- die Restfeuchte des Materials darf 15% nicht überschreiten;
- der CaO -Gehalt des Sekundärrohstoffs muß (bezogen auf den Glührückstand) zwischen 62% und 64% liegen;
- die Bereiche für die weiteren Mineralstoffkomponenten sind wie folgt vorgegeben:

Al_2O_3	15 bis 25%
SiO_2	4 bis 10%
Fe_2O_3	0 bis 5%

– für die Spurenelemente und organischen Inhaltsstoffe sind spezifische Grenzwerte einzuhalten.

Die einzusetzenden Abfälle werden im Vorfeld nach dem folgenden Untersuchungsumfang geprüft und einer Eingangskontrolle unterzogen.

Die Abfälle A (Sandfangrückstand), B (Schlamm aus industrieller Abwasserreinigung) und C (Schlamm aus Wassерenthärtung) sollen, gegebenenfalls unter Einsatz des Rohstoffs D (Branntkalk) aufbereitet werden.

Die Behandlungsrezeptur wird anhand der Deklarationsanalyse erstellt. Es ergeben sich die folgenden Mischungsverhältnisse:

1.	
Abfall A	33,2%
Abfall C	59,2%
Rohstoff D	7,6%

2.	
Abfall B	66,4%
Abfall C	23,6%
Rohstoff D	10,0%

Die Aufbereitung erfolgt durch eine vollautomatische Kaltmischianlage. Grobstückige Materialien werden per Radlader einem Doseur zugeführt. Eine Hammermühle ist als Zerkleinerungsaggregate nachgeschaltet. Feinkörnige, nicht staubende Materialien werden über einen weiteren Doseur per Radlader der Anlage zugeführt. Staubende Materialien, wie z. B. Branntkalk, können über eine Siloanlage zugeführt werden. Alle Dosiervorrichtungen sind über die vollautomatische Anlagensteuerung so zu regulieren, daß die vorgegebenen Mischungsverhältnisse sicher eingehalten werden können.

Die Materialien werden über ein Sammelband einem Zwangsmischer zugeführt und intensiv durchmischt. Das Produkt wird hinsichtlich der Einhaltung der Grenzwerte überprüft und anschließend sicher zur Abholung freigegeben.

ben.

Die Belieferung des Zementwerks erfolgt per LKW. Im Zementwerk wird das Material über Bandanlagen zum Ofeneinlauf des Drehrohrofens transportiert und dem Strom des vorcalcinierten Rohmehls zudosiert.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur stofflichen Verwertung von mineralischen Abfällen verschiedener Zusammensetzung zur Herstellung von Zementklinkern, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Abfälle handelt, die, bezogen auf den Materialbedarf von Zementwerken, nur in relativ geringen Mengen anfallen, nämlich Filterstäube, Gießereialsand, ölverunreinigte Böden, sonstige Böden mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Ölbinden, Mineralfaserabfälle mit schädlichen Verunreinigungen, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen aus Kieselgur und Aktiverden, verbrauchte Filter und Aufsaugmassen mit schädlichen Verunreinigungen auf Basis von Kieselgur und Aktiverden, Strahlmittelrückstände mit schädlichen Verunreinigungen, Bauschutt und Erdaushub mit schädlichen Verunreinigungen, Kieselsäure und Quarzabfälle, Schleifmittel, Kieselsäure und Quarzabfälle mit schädlichen organischen Verunreinigungen, Steinschleifschlamm, Filterschlamm für Bleicherdeherstellung, Kalkschlamm, Kalkschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, Calciumphosphatschlamm, Eisenoxidschlamm aus Reduktionen, Glasschleifschlamm mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige Schlämme aus Fäll- und Löseprozessen mit schädlichen Verunreinigungen, sonstige feste Abfälle mineralischen Ursprungs mit schädlichen Verunreinigungen, Sandfangrückstände, Öl- und Benzinabscheiderinhalte, Schlamm aus Öltrennanlagen, Schlamm aus Tankreinigung und Faßwäsche, ölhaltigen Schleifschlamm, mineralölhaltige Bleicherde, Schlamm aus Schmierölraffination und aus der Wasserenthärtung, Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung, wobei die verschiedenen Abfälle aufgrund der vom Lieferanten angegebenen analytischen Zusammensetzung sowie einer zusätzlichen Eingangsanalyse bezüglich der Komponenten CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Spurelementgehalten, organischer Bestandteile, Wassergehalt sowie Korngröße so miteinander vermischt werden, daß das fertige Gemisch zu einem für Zementwerke geeigneten, leicht dosierbaren und rieselfähigen Sekundärrohstoff verarbeitet werden kann, der nach einer Zerkleinerung auf eine Korngröße von < 3 mm als Schüttgut an Zementwerke geliefert und dort dem Rohmehl als Ersatz- oder Korrekturkomponente zudosiert wird, wobei die maximale Wassermenge 15% beträgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß schlammförmige Abfälle mit Hilfe von trockenen und/oder staubförmigen Abfällen zu rieselfähigen Partikeln verarbeitet werden mit einer Teilchengröße von maximal 3 mm.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene Sekundärrohstoff vom Zementwerk vorgegebene Grenzwerte an organischen Substanzen und Spurelementen nicht überschreitet.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zufuhr der Abfälle zu den Mischern durch Rezepturen gesteuert wird, die abhängig von den Analysewerten und dem jeweils herzustellenden Sekundärrohstoff entwickelt werden.